

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-338433

(P2003-338433A)

(43)公開日 平成15年11月28日(2003.11.28)

(51)Int.Cl.⁷H 01 G 9/052
9/00

識別記号

F I

H 01 G 9/05
9/24テ-マ-ト⁷(参考)K
C

審査請求 有 請求項の数16 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願2002-147505(P2002-147505)

(22)出願日

平成14年5月22日(2002.5.22)

(71)出願人 000134257

NECトーキン株式会社

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72)発明者 吉田 勝洋

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

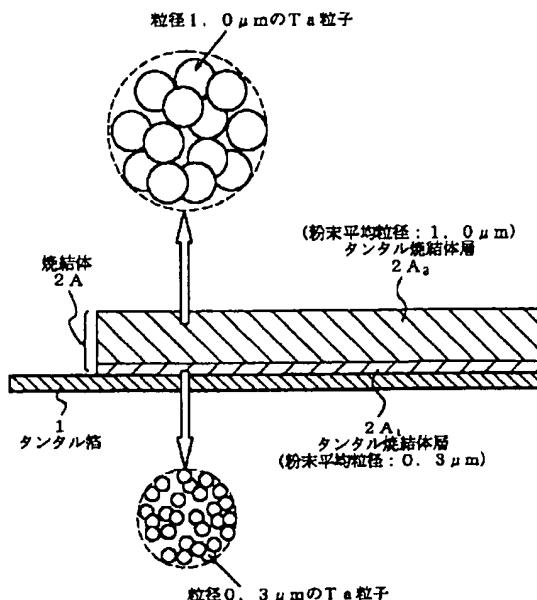
エヌイーシートーキン株式会社内

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサ用の陽極体、その製造方法及び固体電解コンデンサ

(57)【要約】

【課題】薄板状の陽極リード上に層状の焼結体を有する固体電解コンデンサ用の箔形陽極体において、焼結体の多孔質性に好適な温度で焼結した場合の、焼結体と陽極リードとの結合力を高める。

【解決手段】焼結体層2Aを、焼結性の高いタンタル粉末の焼結体層2A₁を下層側にし、焼結性の低いタンタル粉末の焼結体層2A₂を上層側にした二層構造にし、焼結性の大きい方の焼結体層2A₂の多孔質性が好ましい状態になるような温度で焼結する。下層側の焼結体層2A₁が過焼結になるので、タンタル箔1との密着、結合が強固になる。又は、焼結性の異なる複数種の原料粉末を混合した粉末の、単層構造の焼結体にしてもよい。焼結性の違いは、原料粉末の母材金属を同一にし平均粒径を異ならせること又は、母材金属を異ならせて平均粒径を同一にすることで発現させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 幷作用金属の薄板上に焼結の原料粉末である并作用金属の粉末の層を形成し焼結してなる、層状焼結体を有する固体電解コンデンサ用の陽極体において、

前記層状焼結体は、原料粉末が異なり焼結状態が相違する複数の焼結体層が重なった重層構造のものであることと特徴とする固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項2】 前記重層構造の層状焼結体は、これを構成する前記複数の焼結体層のうち重度焼結状態の焼結体層が下層側に位置し、軽度焼結状態の焼結体層が上層側に位置していることを特徴とする、請求項1に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項3】 前記重層構造の層状焼結体は、これを構成する各々の焼結体層どうしで原料粉末の母材金属を同一にし、平均粒径を異ならせることで焼結状態を異ならせたものであることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項4】 前記重層構造の層状焼結体は、前記并作用金属の薄板に密接して重なる第1の焼結体層と、その第1の焼結体層に密接して重なる第2の焼結体層とからなり、

前記第2の焼結体層は、前記第1の焼結体層の原料粉末とは母材金属が同一で、第1の焼結体層の原料粉末より大なる平均粒径を有する原料粉末の焼結体からなることを特徴とする、請求項1乃至3の何れか1項に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項5】 前記重層構造の層状焼結体は、これを構成する各々の焼結体層どうしで原料粉末の母材金属を異ならせ、平均粒径を同一にすることで焼結状態を異ならせたものであることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項6】 前記重層構造の層状焼結体は、前記并作用金属の薄板に密接して重なる第1の焼結体層と、その第1の焼結体層に密接して重なる第2の焼結体層とからなり、

前記第1の焼結体層は、所定の融点を有する第1種の并作用金属の粉末を原料粉末とする焼結体からなり、

前記第2の焼結体層は、前記第1種の并作用金属より高い融点を有する第2種の并作用金属の粉末からなる原料粉末であって、前記第1の焼結体層の原料粉末と同一の平均粒径を有する原料粉末の焼結体からなることを特徴とする、請求項1、請求項2又は請求項5に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項7】 幷作用金属の薄板上に并作用金属の粉末からなる原料粉末の層を形成し焼結してなる、層状焼結体を有する固体電解コンデンサ用の陽極体において、

前記層状焼結体は、互いに母材金属が異なり平均粒径は同一の複数の原料粉末の混合粉末の焼結体からなることを特徴とする固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項8】 前記層状焼結体は、所定の融点を有する第1種の并作用金属の粉末からなる第1の原料粉末と、その第1の原料粉末とは母材金属が異なり平均粒径が同一の第2の原料粉末との混合粉末の焼結体からなることを特徴とする、請求項7に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項9】 前記并作用金属の薄板が、前記層状焼結体の元になる複数の原料粉末のうち、焼結性が最も大なる原料粉末の母材金属と同一の并作用金属からなることを特徴とする、請求項1乃至8の何れか1項に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項10】 幷作用金属の薄板上に焼結の原料粉末である并作用金属の粉末の層を形成し焼結してなる、層状焼結体を有する固体電解コンデンサ用の陽極体において、

前記薄板は所定の融点を有する第1種の并作用金属なり、

前記層状焼結体は、前記第1種の并作用金属より融点の高い第2種の并作用金属の粉末からなる第1の原料粉末と、前記第2種の并作用金属の粉末からなる原料粉末であって、前記第1の原料粉末より大なる平均粒径を有する第2の原料粉末との混合粉末の焼結体からなることを特徴とする固体電解コンデンサ用の陽極体。

【請求項11】 幷作用金属の薄板上に并作用金属の粉末からなる第1の原料粉末の層を形成する過程と、前記第1の原料粉末の層に重ねて、前記第1の原料粉末とは母材金属が同一で、第1の原料粉末より大なる平均粒径を有する第2の原料粉末の層を形成する過程と、前記薄板、第1の原料粉末の層及び第2の原料粉末の層を焼結する過程とを含む固体電解コンデンサ用の陽極体の製造方法。

【請求項12】 幷作用金属の薄板上に所定の融点を有する第1種の并作用金属の粉末からなる第1の原料粉末の層を形成する過程と、

前記第1の原料粉末の層に重ねて、前記第1種の并作用金属より高い融点を有する第2種の并作用金属の粉末からなり、前記第1の原料粉末と同一の平均粒径を有する第2の原料粉末の層を形成する過程と、

前記薄板、第1の原料粉末の層及び第2の原料粉末の層を焼結する過程とを含む固体電解コンデンサ用の陽極体の製造方法。

【請求項13】 幷作用金属の薄板上に、所定の融点を有する第1種の并作用金属の粉末からなる第1の原料粉末と、前記第1種の并作用金属より高い融点を有する第2の并作用金属の粉末からなり、前記第1の原料粉末と同一の平均粒径を有する第2の原料粉末との混合粉末の層を形成する過程と、

前記薄板及び混合粉末の層を焼結する過程とを含む固体電解コンデンサ用の陽極体の製造方法。

【請求項14】 所定の融点を有する第1種の并作用金

属の薄板上に、前記第1種の弁作用金属より高い融点を有する第2種の弁作用金属の粉末からなる第1の原料粉末と、前記第2種の弁作用金属の粉末からなる原料粉末であって、前記第1の原料粉末より大なる平均粒径を有する第2の原料粉末との混合粉末の層を形成する過程と、

前記薄板及び前記混合粉末の層を焼結する過程とを含む固体電解コンデンサ用の陽極体の製造方法。

【請求項15】 前記第1種の弁作用金属がNbであり、前記第2種の弁作用金属がTaであることを特徴とする請求項6、請求項8若しくは請求項10に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体又は、前記第1種の弁作用金属にNbを用い、前記第2種の弁作用金属にTaを用いることを特徴とする請求項12、請求項13若しくは請求項14に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体の製造方法。

【請求項16】 陽極体に請求項1乃至10の何れか1項に記載の固体電解コンデンサ用の陽極体を用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体電解コンデンサ用の陽極体とその製造方法及び固体電解コンデンサに関する、特に、陽極リードの役をなす弁作用金属の薄板上に焼結体が層状に設けられている構造の、扁平な陽極体とその製造方法及びこれを用いた固体電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 例えばタンタル(Ta)のような弁作用金属の粉末の焼結体を陽極に用いた固体電解コンデンサには、従来、焼結体を円柱や四角柱などの柱体にしたもの(便宜上、柱体素子コンデンサと称する)が知られているが、その他にも、例えば特開昭59-219923号公報に開示されているような、弁作用金属の薄板の上に層状の焼結体が設けられている扁平構造の焼結体を用いたコンデンサ(同、箔形素子コンデンサ)も知られている。本発明は、そのような箔形素子固体電解コンデンサの焼結体に関する発明である。以下に、タンタル固体電解コンデンサを例にして、箔形素子コンデンサについて述べる。尚、周知のように、弁作用金属の粉末の焼結体を用いた固体電解コンデンサにおいて、上記焼結体は、電気的にはコンデンサの陽極の役をなすものであるので、以下では、上記弁作用金属の薄板とその上の焼結体とを含めて陽極体と称することがある。

【0003】 タンタル箔形素子固体電解コンデンサの一例の断面を示す図6(a)を参照して、金属タンタルの箔1の上に、タンタルの粉末を焼結の原料粉末とする焼結体2が層状に形成されている。このタンタル粉末の層状焼結体2は、内部に焼結によって生じた微細な孔が複雑に入り組んでいて、表面積が非常に大きくなっている。

る。そして、焼結体2の外表面及び内部の微細孔の表面には、図示しない酸化タンタル(Ta₂O₅)の薄膜が形成されている。この酸化タンタル膜が、コンデンサの誘電体である。酸化タンタル皮膜の上には、更に、図示しない固体電解質の層が形成されている。この固体電化質層がコンデンサの陰極の役をなすものであり、陽極である焼結体2と、誘電体である酸化タンタル皮膜と、陰極である固体電解質層とでコンデンサとしての基本的構造をなしている。

【0004】 固体電解質層の上には、更に、いずれも図示しない例えはグラファイト層と銀ペースト層とを順に積層したもののよう導電物質の層(陰極導体層)が形成されていて、その陰極導体層の最外層に、外部との電気的接続のための陰極側の端子(外部陰極端子)3が固着されている。一方、前述のタンタル箔1には、図中左側の端の方に、一部焼結体2が形成されていない露出面が設けてあって、そこに外部との電気的接続のための陽極側の端子(外部陽極端子)4が固着されている。

【0005】 そして、例えはエポキシ樹脂からなる外装樹脂体5が、タンタル箔1と、層状焼結体2と、陰・陽二つの外部端子3、4とを、外部端子3、4の一部を除いて覆っていて、外部端子3、4の外装樹脂体5から出ている部分が外装樹脂体5の側壁に沿って折り曲げられ、更に底面側に折り込まれるように整形されている。

【0006】 ここで、上述の構造を有する箔形素子固体電解コンデンサにおいて、タンタル箔1はコンデンサの陽極としての焼結体2と外部陽極端子4との間を電気的に接続するものであり、柱体素子固体電解コンデンサにおいて通常「陽極リード」と呼ばれて周知の、柱状焼結体に植立されているタンタルワイヤに相当するものである。

【0007】 上述のタンタル箔形素子固体電解コンデンサは、大略、以下のようにして製造される。先ず、金属タンタルの粉末と、溶媒と、バインダとを混合し、ペースト状にする。このとき、溶媒とバインダとは、例えは水系の溶媒に対しては水溶性のバインダを選択するなどして、互いに適切なものを選ぶ。

【0008】 次に、別に用意してある金属タンタル箔1の上に上述したペースト状のタンタル粉末を印刷し、タンタル粉末の層を形成する。印刷用のマスクにはスクリーンマスク或いはメタルマスクが使用できるが、印刷厚みを薄くする場合にはスクリーンマスクの方が適しており、印刷厚みを大きくしたいときにはメタルマスクの方が適している。

【0009】 次いで、上記タンタル粉末の層が形成されたタンタル箔1を、例えは10-6 Torr程度の高真空中で、金属タンタルの融点より低い例えは1300~1600°C程度の高温で焼結することにより陽極体を得る。

【0010】 以後、柱体素子固体電解コンデンサの製造

におけると同様の周知の方法で、誘電体皮膜、固体電解質層及び陰極導体層の形成を行い、陰・陽両外部端子3、4の接着接続、外装樹脂体5の形成、外部端子の整形を行う。

【0011】すなわち、上述の焼結によって得られた陽極体の内表面、外表面に、周知の陽極酸化法によって、焼結体2の母材である金属タンタルの酸化物（酸化タンタル：Ta₂O₅）の薄膜を形成し、更に、その酸化タンタルの膜上に固体電解質の層を形成する。固体電解質には、硝酸マンガンを熱分解することにより得られる二酸化マンガンや、例えばポリビロールのような導電性高分子が用いられるが、近年では、導電性高分子の方が固有抵抗が小さくコンデンサとしての等価直列抵抗（ESR）を小さくでき、また熱に対する絶縁化反応が早く素子が発煙・発火しにくいなどの理由から、固体電解質に導電性高分子を用いたものが多くなってきている。

【0012】上記固体電解質層の形成に統いて、陰極導体層を形成する。陰極導体層は、一般的には、固体電解質層上に設けたグラファイト層とそのグラファイト層上に形成した銀ペースト層との積層構造をしたものが多い。この陰極導体層は、固体電解質層と外部陰極端子3とを電気的に接続するものであるが、この後の製造工程で外装樹脂体5を形成する際や、完成後のコンデンサを実装するときなどのストレスを緩和して誘電体皮膜を保護する作用もする。なお、固体電解質層の形成工程と陰極導体層の形成工程との間に、必要に応じて、酸化タンタル皮膜の再化成を行う。この再化成は、固体電解質層形成の際に機械的、化学的ストレスで酸化タンタル皮膜に生じた軽度の欠陥を修復し、コンデンサとしての特性をより安定化させる目的で行うもので、前述の酸化タンタル皮膜形成のときとほぼ同様の作業で、再度、電解質溶液中で陽極体に電圧を印加する。

【0013】上記陰極導体層の形成の後、その陰極導体層に、外部陰極端子3を導電性接着剤で接着するなどして導電的に接着する。また、タンタル箔1の焼結体2から露出している部分に、外部陽極端子4を溶接するなどして接着する。

【0014】最後に、例えばエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂を用いたトランスファモールド工法により外装樹脂体5を形成し、陰・陽両外部端子3、4を前述のごとく整形して、図6(a)に示すタンタル箔形素子固体電解コンデンサを完成する。

【0015】これまで述べた箔形素子固体電解コンデンサは、柱体素子固体電解コンデンサに比べ陽極体を薄くすることが容易で、コンデンサの小形化、薄形化に有利である、陽極リードであるタンタル箔1と陽極である層状焼結体2との接触面積が大きくなり両者の間の抵抗が下がるので、コンデンサとしてのESRを下げができるなどの利点を有している。

【0016】ここで、図6(a)に示す箔形素子固体電解コンデンサの特徴を本発明に関連させていえば、図6(b)に示す陽極体の斜視図中に破線の丸印で囲った拡大図に見られるように、層状焼結体2が単一の原料粉末すなわち、金属の種類が一種類（この場合は、タンタル）で、平均粒径も一種類の粉末からなっている点と、陽極リードの役をなす弁作用金属の薄板（同、タンタル箔1）が、焼結体2の原料粉末の母材金属と同じ金属（同、タンタル）でできていることである。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】柱体素子固体電解コンデンサと比べたとき、箔形素子固体電解コンデンサは上述したような利点を持っているのであるが、一方で、柱体素子固体電解コンデンサより製造が難しいという難点も有している。以下に、その説明を行う。

【0018】上に述べたように、箔形の陽極体は、弁作用金属であるタンタルの箔1上にペースト状にしたタンタル粉末を印刷するなどして層状に堆積させ、これを焼結することによって得られる。

【0019】ところで、通常、金属粉末を焼結するときの焼結性すなわち、粉体を構成する粒子どうしの間の結合または癒着の度合い或いは粒子の成長の程度は、粒子どうしの間と、粒子と例えば金属箔や金属板などのような巨視的な金属物体との間とでは大きく異なっていて、同じ温度でも粒子どうしの間では焼結が進みやすく、金属箔などとの間では粒子の成長、癒着が起こりにくいことが知られている。そこで、いま、図6(b)に示す箔形陽極体において、焼結温度を焼結体2の多孔質性を重視した温度にすると、タンタル粉末の部分（焼結体2の母体部分）では好ましい焼結状態が得られるものの、タンタル箔1と焼結体2との境界部分では焼結が不十分で、焼結体2とタンタル箔との癒着、結合が弱くなり、製造工程での取り扱い中に焼結体2がタンタル箔1から剥離したり脱落するなどの事故が生じやすくなる。また、コンデンサとしての漏れ電流特性が悪化する。

【0020】一方、焼結体2の多孔質性を重視することによって生じる上記製造中の事故やコンデンサの特性悪化を避けるには、焼結温度を上げ、タンタル箔1と粉末層との界面における癒着、結合を高めればよいのであるが、そのようにすると焼結体2の母体部分では焼結の進み過ぎが起こり、多孔質性が失われて、単位重量当りのコンデンサの容量が低下してしまう。また、焼結体2の過焼結によって陽極体に反りなどの変形が生じ、形状不良が発生しやすくなる。

【0021】これに対し、柱体の陽極体では、陽極リードに箔ではなく金属ワイヤーを用いていることから、陽極リードをタンタル粉末が包み込む構造になり、またタンタル粉末をプレスし、圧力を加えて柱体に圧縮成形していることから、陽極リードとタンタル粉末との接触が強化されて、焼結前のものととの段階すでに陽極リード

とタンタル粉末との結合が強くなっているなどの理由で、多孔質性を重視した（比較的低い）温度で焼結した場合でも、箔形陽極体に比べ、強い陽極リードと焼結体との結合が得られる。

【0022】従って、本発明は、陽極リードとしての弁作用金属の薄板上に焼結の原料粉末である弁作用金属の粉末の層を形成し焼結してなる、層状焼結体を有する固体電解コンデンサ用の箔形陽極体において、焼結体の多孔質性に好適な温度で焼結した場合の、焼結体と陽極リードの薄板との結合力を高めることを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解コンデンサ陽極体は、弁作用金属の薄板上に焼結の原料粉末である弁作用金属の粉末の層を形成し焼結してなる、層状焼結体を有する固体電解コンデンサ用の陽極体において、前記層状焼結体は、原料粉末が異なり焼結状態が相違する複数の焼結体層が重なった重層構造のものであることを特徴とする。

【0024】そしてまた、前記重層構造の層状焼結体は、これを構成する前記複数の焼結体層のうち重度焼結状態の焼結体層が下層側に位置し、軽度焼結状態の焼結体層が上層側に位置することを特徴とする。

【0025】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。本発明の第1の実施例（実施例1）に係るタンタル箔形陽極体の断面を示す図1を参照して、本実施例に係る箔形陽極体は、焼結体2Aが焼結体層2A₁とその上の焼結体層2A₂とかなる2層構造になっていて、2つの焼結体層2A₁、2A₂どうしは原料粉末が違っている点が、構造上、図6（b）に示す從来の箔形陽極体と異なっている。二つの焼結体層2A₁、2A₂の原料粉末は、どちらもタンタルの粉末である点では同じであるが、平均粒径が異なっている。

【0026】本発明者は、本実施例に係る箔形陽極体を用いたタンタル固体電解コンデンサを、以下のようにして作製した。コンデンサの製造工程は、すでに述べた從来のタンタル箔形素子固体電解コンデンサの製造工程と大部分で同じであるが、概括すれば、陽極体の製造に関わる部分で異なっている。以下に、詳説する。

【0027】先ず、それぞれ金属タンタルの粉末を含む2種類のペーストを用意する。2つのペーストは含まれるタンタル粉末の平均粒径が異なり、一方のペーストは平均粒径が1.0μmのタンタル粉末からなる、他方のペーストは平均粒径が0.3μmのタンタル粉末からなる。本実施例では、上記2種類のタンタル粉末のそれぞれに、アクリル系バインダをトルエンで希釈した有機バインダ液を加えてペースト状にした。どちらのペーストも、バインダの添加量を粉末重量に対して10%とし、粘度が15000±1000mPa·sとなるようにト

ルエンの量を調整した。なお、以後、平均粒径1.0μmのタンタル粉末を用いたペーストをペーストT(1.0)と表し、平均粒径0.3μmのタンタル粉末を用いたペーストをペーストT(0.3)と表記することにする。

【0028】次に、別に用意しておいたタンタル箔1の上に、先ず、平均粒径が小さい方のタンタル粉末のペーストT(0.3)を、乾燥後の厚みが8μmとなるように印刷し、乾燥した。印刷にはスクリーンマスクを用い、乾燥は温度：85°C、時間：30分の条件で真空乾燥した。その後、更に、上述のペーストT(0.3)の印刷部分に重ねて、平均粒径が大きい方のタンタル粉末のペーストT(1.0)を、乾燥後の厚みが200μmとなるように印刷し、乾燥した。印刷にはメタルマスクを用い、乾燥は、第1層目のときと同じく、温度：85°C、時間：30分の条件で真空乾燥した。

【0029】そして、上述の2層のタンタル粉末層を形成した後のタンタル箔1を、10⁻⁶Torrの真空中で、温度：1400°C、時間：30分の条件で焼結することにより、図1に示す箔形の陽極体を得た。

【0030】その後、上記2層構造の陽極体に、陽極酸化による酸化タンタル皮膜の形成、固体電解質層の形成、再化成を行った。これらの工程では、従来の箔形素子固体電解コンデンサの製造工程におけると同様作業をおこなったが、製造条件について言えば、陽極酸化は電解質溶液に0.6%のリン酸水溶液を使用し、化成電圧16Vの条件でおこなった。固体電解質にはポリビロールを用い、再化成の際には0.1%のリン酸水溶液を使用し、再化成電圧16Vを印加した。

【0031】以後、前述の従来の箔形素子固体電解コンデンサの製造工程と同一の方法で、陰極導体層の形成、陰・陽二つの外部端子3、4（図6（a）参照）の形成、外装樹脂体5（同）の形成をおこなって本実施例に係るタンタル箔形素子固体電解コンデンサを完成したが、製造工程中における焼結体2Aの剥離や脱落は見られなかった。また、完成後のコンデンサにおける漏れ電流特性も良好であった。

【0032】本実施例においては、比較のため、上述の平均粒径1.0μmのタンタル粉末のペーストT(1.0)により、図6（b）に示す、単層で厚さ200μmの焼結体2をもつ従来構造の箔形陽極体も作製した。なお、この従来構造の陽極体の焼結は、温度1550°Cでおこなった。タンタル箔1と焼結体2との剥離を防ぐためである。

【0033】図2（a）に、本実施例に係る箔形陽極体における上層の焼結体層2A₂の走査顕微鏡写真（SEM写真）を示す。また、図2（b）に、従来構造の箔形陽極体の焼結体層2のSEM写真を示す。本実施例に係る陽極体の焼結体層2Aにも、従来の技術に係る陽極体の焼結体2にも、どちらの焼結体にもタンタル箔1から

の剥離や脱落あるいは、陽極体の変形などは見られなかった。しかし、両方のSEM写真を比較すると、従来の技術で作製した焼結体2の方は過焼結で、粉末が溶融して大きな塊状の粒子に成長し、多孔質性が低下しているのに対し、本実施例に係る陽極体においては、上層の焼結体層2A₂の粒子どうしの間に隙間が十分確保されていて、多孔質性が保たれていることが分る。これは、本実施例に係る陽極体における上層の焼結体層2A₂も、従来の技術に係る陽極体の焼結体2も、どちらも平均粒径1.0μmのタンタル粉末の焼結体ではあるが、本実施例の陽極体の焼結温度は1400°Cであるのに対し、従来の陽極体の焼結温度は1550°Cと高いことによる。

【0034】すなわち、1400°Cという焼結温度は、平均粒径1.0μmのタンタル粉末に対して多孔質性の点で好ましい焼結状態をもたらす温度である。従って、焼結を1400°Cで行なった本実施例においては、上層のペーストT(1.0)を用いた焼結体層2A₂の多孔質性は好ましいものになる。一方、下層のペーストT(0.3)を用いた焼結体層2A₁の方は過焼結になる。一般に、金属粉末の焼結性は粉末中の粒子の大きさに依存し、焼結温度が同じであっても、粒径の小さい粉末の方が粒径の大きい粉末より焼結が進みやすいからである。その結果、下層の焼結体層2A₁とタンタル箔との結合力は、平均粒径の大きい上層の焼結体層2A₂が直接のタンタル箔1と接している場合より強固になる。

【0035】上記過焼結の焼結体層2A₁は上層の焼結体層2A₂に比べずっと薄いので、過焼結はタンタル箔1と上層の焼結体層2A₂との間の限定された領域にとどまり、上層の焼結体層2A₂にまでは拡大しない。結局、容量発現の主体になる上層の焼結体層2A₂は適正な焼結状態に焼結され、しかもタンタル箔1との間に介在する過焼結状態の焼結体層2A₁によってタンタル箔1と強く結合し、剥離が起こらなくなる。

【0036】これに対し、従来の技術に係る陽極体において、焼結温度を本実施例における焼結温度と同じ1400°Cにすると、ペーストT(1.0)の層のみからなる一層構造の焼結体2では、焼結体2の母体部分は多孔質性の点で望ましい焼結状態になるものの、タンタル箔1と焼結体2との界面部分では接着、結合が十分に進まず、焼結体2がタンタル箔1から簡単に剥がれ落ちてしまうことになる。そこで、その焼結体層2の剥落を防ぐために焼結温度を1550°Cまで上げると、図2(b)のSEM写真に示すように、焼結体2の母体部分では過焼結が生じて多孔質性が低下することになる。

【0037】このように、焼結体2Aを互いに焼結状態の異なる2層の焼結体層2A₁・2A₂の重層構造にし、タンタル箔1に直接接する下層側の焼結体層2A₁を焼結の進みやすいものにすることによって、焼結体

2Aの母体部分は好ましい多孔質状態になるようにしつつ、タンタル箔1と焼結体2Aとの間の結合力を高めることができた。

【0038】次に、上述の実施例1は、二つの焼結体層で原料粉末の母材金属は同じにしながら、平均粒径を異ならすことによって焼結状態の違いを発現させた例であるが、焼結状態の違いは、以下に述べる第2の実施例(実施例2)のように、原料粉末の平均粒径を同じにして、母材の併作用金属を異ならせることでも発現させることができる。本発明の実施例2に係る箔形陽極体の断面を示す図3を参照して、本実施例の箔形陽極体は、重層構造の焼結体2Bを構成する上下2層の焼結体層2B₂・2B₁のうち、下層の焼結体層2B₁は金属ニオブ(Nb)の粉末の焼結体であり、上層の焼結体層2B₂は金属タンタル(Ta)の粉末の焼結体であって、それぞれの原料粉末の金属種が異なっている点と、図3中の破線の丸印で囲った拡大図に示すように、ニオブの粉末の平均粒径とタンタルの粉末の平均粒径とが同じである点が、実施例1と異なっている。

【0039】本発明者は、本実施例に係る箔形陽極体を用いたタンタル箔形素子固体電解コンデンサを、実施例1におけると同様の製造工程によって製造したが、実施例1とは陽極体の製造工程が異なるので、その相違点について詳述する。

【0040】先ず、金属タンタルの粉末を含むペーストと、金属ニオブの粉末を含むペーストの2種類のペーストを用意する。2つのペーストは含まれる粉末の母材金属は異なっているが、平均粒径は同じでどちらも1.0μmである。これらタンタルの粉末およびニオブの粉末のそれぞれに、アクリル系バインダをトルエンで希釈した有機バインダ液を加えてペースト状にした。このとき、タンタル粉末を使用したペーストは実施例1におけるペーストT(1.0)と同じになるようにし、ニオブの粉末のペーストの方は、粉末の重量に対するバインダの添加量を5%とし、トルエンの量を調整して上記タンタル粉末のペーストT(1.0)と同一の粘度になるようにした。なお、以後、上記のニオブの粉末のペーストを、ペーストN(1.0)と呼ぶことにする。

【0041】次いで、別に用意しておいたタンタル箔1の上に、先ず、ニオブの粉末のペーストN(1.0)を乾燥後の厚みが8μmとなるように印刷し、乾燥した。印刷にはスクリーンマスクを用い、乾燥は温度：85°C、時間：30分の条件で真空乾燥した。その後更に、このニオブ粉末のペーストN(1.0)の印刷部分に重ねて、タンタル粉末のペーストT(1.0)を乾燥後の厚みが200μmとなるように印刷し、乾燥した。印刷にはメタルマスクを用い、乾燥は、第1層目のときと同じく、温度：85°C、時間：30分の条件で真空乾燥した。

【0042】そして、上記ニオブ粉末の層とタンタル粉

末の層を形成した後のタンタル箔1を、 $10 - 6$ Torr の真空中で、温度： 1400°C 、時間：30分の条件で焼結することにより、図3に示す箔形の陽極体を得た。

【0043】以後、上述のようにして得た箔形陽極体に、実施例1と同じ条件で、陽極酸化による酸化タンタル皮膜の形成、固体電解質層の形成、陰極導体層の形成、陰極側及び陽極側の外部端子の接続、外装樹脂体の形成、外部端子の整形を行なって本実施例に係るタンタル箔形素子固体電解コンデンサを完成させたが、タンタル箔1と焼結体2Bとの間の剥離は見られず、コンデンサとしての漏れ電流特性も良好であった。

【0044】これは、以下の理由による。すなわち、金属ニオブは融点が 2470°C で、金属タンタル（融点： 2996°C ）より融点が低い。従って、平均粒径が同一のタンタル粉末とニオブの粉末とでは、同一焼結温度に対して、ニオブ粉末の方が焼結が進みやすい。そこで、 1400°C という、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ のタンタル粉末に対して（良好な多孔質性を与えるという意味で）適正温度での焼結は、ニオブ粉末には過焼結状態をもたらすことになる。本実施例においては、下層側にあってタンタル箔1に直接接触している方の、ニオブ粉末の焼結体層2B₁における過焼結が、実施例1における平均粒径の小さいタンタル粉末の焼結体層2A₁における過焼結と同様に作用して、タンタル箔1と焼結体2Bとの結合力を高める。

【0045】これまでの実施例1及び実施例2はいずれも、焼結体を、焼結状態の異なる2種類の焼結体層を重ねて重層構造にした例であるが、以下に述べる第3の実施例（実施例3）のように、焼結性の異なる2種類の粉末を混合したものを焼結の原料粉末とすることでも、良好な多孔質性を確保しながら、焼結体とタンタル箔との間の結合力を向上させることができる。実施例3に係る箔形陽極体の断面図を示す図4を参照して、本実施例は、焼結体2Cが単層構造で且つ、図中の破線の丸印で囲った拡大図に示すように、同じ平均粒径のタンタルの粉末とニオブの粉末とを混合したものを原料粉末としている点が、実施例1とも実施例2とも異なっている。以下に、その相違点を中心にして述べる。

【0046】先ず、平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ のタンタル粉末と平均粒径が同じく $1.0\ \mu\text{m}$ のニオブの粉末とを混合して、混合粉末にする。2つの粉末の混合比は重量比で、タンタル粉末9に対しニオブ粉末1とした。そして、この混合粉末と、溶媒と、バインダとを混合させてペースト状にしたが、バインダの添加量を混合粉末の重量に対して10%とし、粘度が $15000 \pm 1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ となるようにトルエンの量を調整した。

【0047】次いで、タンタル箔1上に、上述の混合粉末のペーストを乾燥後の厚みが $200\ \mu\text{m}$ となるように印刷し、乾燥した。印刷にはメタルマスクを用い、乾燥

は温度： 85°C 、時間：30分の条件で乾燥した。

【0048】その後、実施例1及び実施例2と同様に、 $10 - 6$ Torr の真空中で、温度： 1400°C 、時間：30分の条件で焼結することにより、図4に示す箔形の陽極体を得た。

【0049】以後、上述のようにして得た箔形陽極体に、実施例1、実施例2と同じ条件で、陽極酸化による酸化タンタル皮膜の形成、固体電解質層の形成、陰極導体層の形成、陰極側及び陽極側の外部端子の接続、外装樹脂体の形成、外部端子の整形をおこなって本実施例に係るタンタル箔形素子固体電解コンデンサを完成させたが、タンタル箔1と焼結体2Cとの間の剥離は見られず、コンデンサとしての漏れ電流特性も良好であった。

【0050】本実施例においては、実施例2とは違って、焼結性の小さいタンタル粉末の焼結体の中に、焼結性の大きいニオブの粉末の焼結体が均一に分散した状態になっていて、タンタル箔1に接しているニオブの粒子が過焼結性を示し、タンタル箔との接着、結合を促進させるので、実施例1や実施例2におけると類似の効果が得られる。但し、実施例1や実施例2に比べ、タンタル箔1と接する面に存在する過焼結性粉末（ニオブ粉末）の粒子の数が減少するので、その分、焼結体2Cとタンタル箔との結合力の向上効果が小さくなるのは否めない。また、焼結体2Cの母体部分にもニオブの粒子が散在するので、焼結体2Cの母体部分での過焼結も進みやすく、その分、コンデンサの容量が犠牲になる。このように、本実施例に係る箔形陽極体は、実施例1や実施例2に係る陽極体に比べ効果の点で必ずしも同等であるとはいえないが、ペーストが1種類で済みまたペーストの印刷が1回で済むので、製造工程が簡略化され、製造面で実施例1あるいは実施例2にまさる利点を持つている。

【0051】本実施例は、図5にその断面図を示す第4の実施例（実施例4）のように変形することができる。すなわち、実施例4に係る箔形陽極体の断面図を示す図5を参照して、本実施例は、焼結体2Dが単層構造で、その単層構造の中に焼結性の異なる原料粉末からなる2種類の焼結体が混在している点では実施例3に類似しているが、図5中の破線の丸印で囲った拡大図に示すように、上記焼結性の異なる2種類の原料粉末が、同一併作用金属（タンタル）で、平均粒径が異なる粉末である点が異なっている。また、陽極リードの役をなす箔1Oに、これまでの実施例に用いてきたタンタルではなく、金属ニオブの箔を用いている点がこれまでの実施例と異なっている。

【0052】本実施例では、先ず、平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ のタンタル粉末と平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ のタンタル粉末とを混合して、混合粉末にする。2つの粉末の混合比は、重量比で、平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ のタンタル粉末9に対して平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ のタンタル粉末1とした。そ

して、この混合粉末と、溶媒と、バインダとを混合させてペースト状にしたが、バインダの添加量を混合粉末の重量に対して10%とし、粘度が 15000 ± 1000 mPa·sとなるようにトルエンの量を調整した。

【0053】以後、実施例3におけると同様に、ニオブ箔10上に、上述の混合粉末のペーストを乾燥後の厚みが $200 \mu\text{m}$ となるように印刷し、乾燥した。印刷にはメタルマスクを用い、乾燥は温度：85°C、時間：30分の条件で新乾燥した。

【0054】更に、実施例3におけると同様に、 10^{-6} Torr の真空中で、温度：1400°C、時間：30分の条件で焼結することにより、図5に示す箔形の陽極体を得た。

【0055】以後、上述のようにして得た箔形陽極体に、これまでの実施例におけると同じ条件で、陽極酸化による酸化タンタル皮膜の形成、固体電解質層の形成、陰極導体層の形成、陰極側及び陽極側の外部端子の接続、外装樹脂体の形成、外部端子の整形を行なって本実施例に係るタンタル箔形素子固体電解コンデンサを完成させたが、タンタル箔1と焼結体2Dとの間の剥離は見られず、コンデンサとしての漏れ電流特性も良好であった。

【0056】本実施例では、ニオブ箔10との界面付近に散在している平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ のタンタル粉末の粒子がニオブ箔10との間の結合を強めているのであるが、下地の箔10に金属タンタルより融点の低い金属ニオブを用いているので、この点でも箔10と焼結体2Dとの間の接着、結合が高まっている。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

陽極リードとしての弁作用金属の薄板上に焼結の原料粉末である弁作用金属の粉末の層を形成し焼結してなる、層状焼結体を有する固体電解コンデンサ陽の陽極体において、焼結体の多孔質性に好適な温度で焼結した場合の、焼結体と上記弁作用金属の薄板との結合力を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係るタンタル箔形陽極体の断面図である。

【図2】実施例1に係るタンタル箔形陽極体における焼結体のSEM写真像を示す図及び、従来の技術に係るタンタル箔形陽極体における焼結体のSEM写真像を示す図である。

【図3】実施例2に係るタンタル箔形陽極体の断面図である。

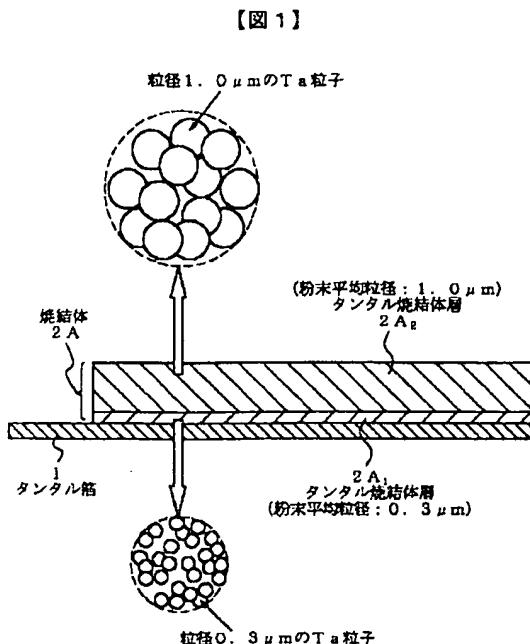
【図4】実施例3に係るタンタル箔形陽極体の断面図である。

【図5】実施例4に係るタンタル箔形陽極体の断面図である。

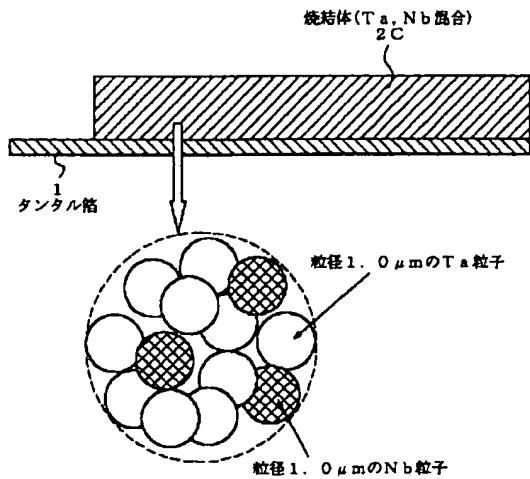
【図6】従来の技術に係るタンタル箔形素子固体電解コンデンサの断面図及び、これに用いられているタンタル箔形陽極体の断面図である。

【符号の説明】

- 1 タンタル箔
- 2A, 2B, 2C, 2D 焼結体
- 2A₁, 2A₂, 2B₁, 2B₂ 焼結体層
- 3 外部陰極端子
- 4 外部陽極端子
- 5 外装樹脂体
- 10 ニオブ箔

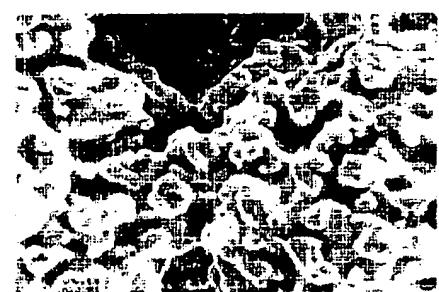
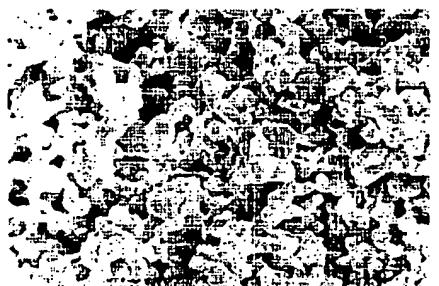


【図1】

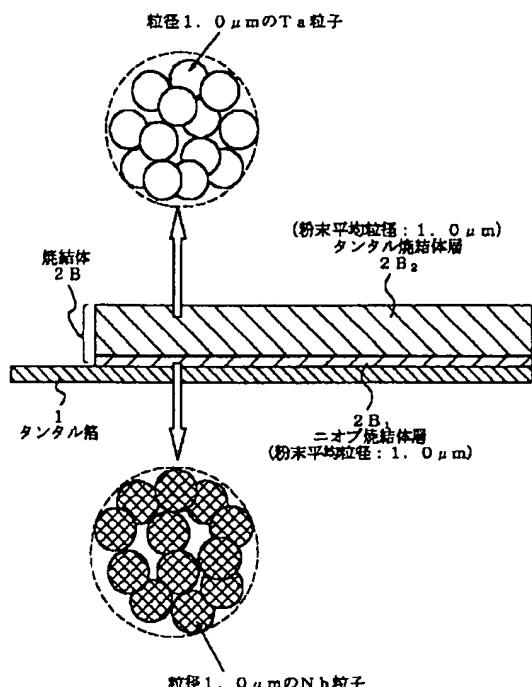


【図4】

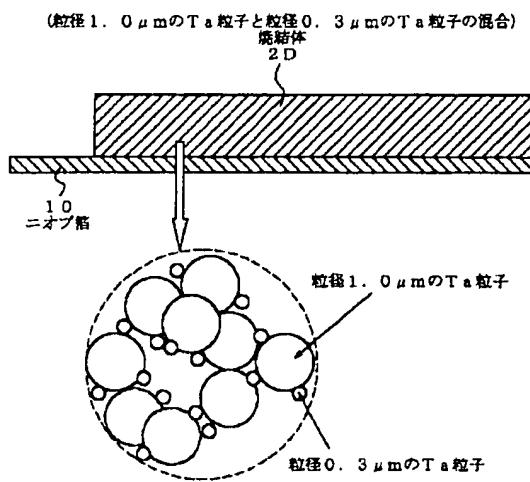
【図2】



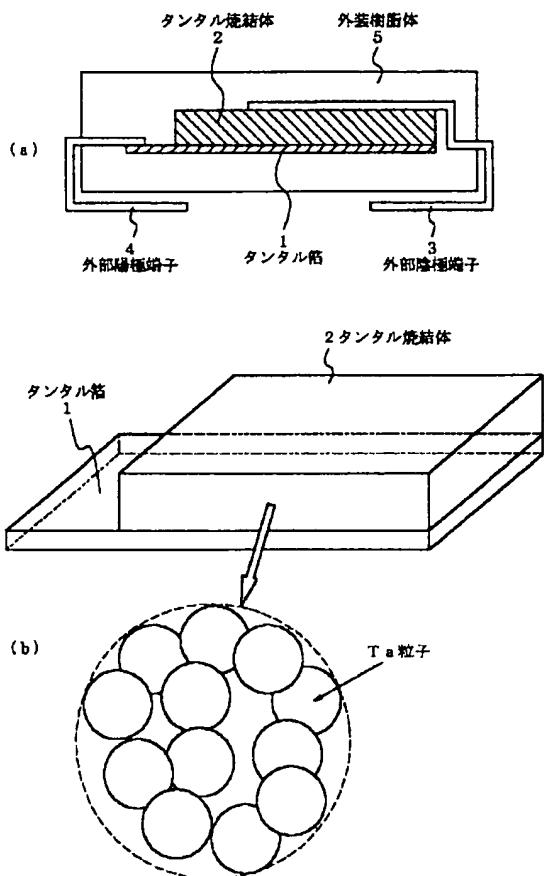
【図3】



【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.